



PATENT  
4710-0101P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: YONEDA, Yoshinori et al. Conf.:  
Appl. No.: 10/681,119 Group: Unassigned  
Filed: October 9, 2003 Examiner: Unassigned  
For: COLORLESS AND TRANSPARENT  
POLYIMIDESILICONE RESIN HAVING  
THERMOSETTING FUNCTIONAL GROUPS

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

November 20, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicants hereby claim the right of priority based on the following application:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-297358	October 10, 2002

A certified copy of the above-noted application is attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By Gerald M. Murphy, Jr.  
Gerald M. Murphy, Jr., #28 977

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

GMM:bmp  
4710-0101P

Attachment(s)

(Rev. 09/30/03)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Binch, Stewart, Kolasch, + Binch, LLC  
703/205-8000  
US SN.: 10/681,119  
Filed: 10-9-2003  
Yaneda et al.  
Docket #: 4710-0101P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年10月10日

出願番号  
Application Number:

特願2002-297358

[ST.10/C]:

[JP2002-297358]

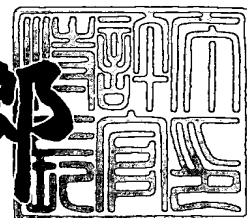
出願人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009622

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-0467

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/12

【発明者】

    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

    【氏名】 米田 善紀

【発明者】

    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

    【氏名】 菅生 道博

【発明者】

    【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

    【氏名】 加藤 英人

【特許出願人】

    【識別番号】 000002060

    【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

    【代表者】 金川 千尋

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 006161

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

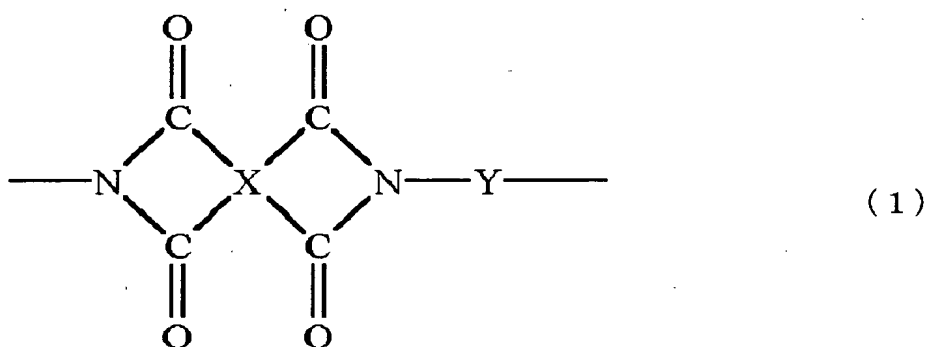
【発明の名称】 熱硬化性基を含有する透明ポリイミドシリコン樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

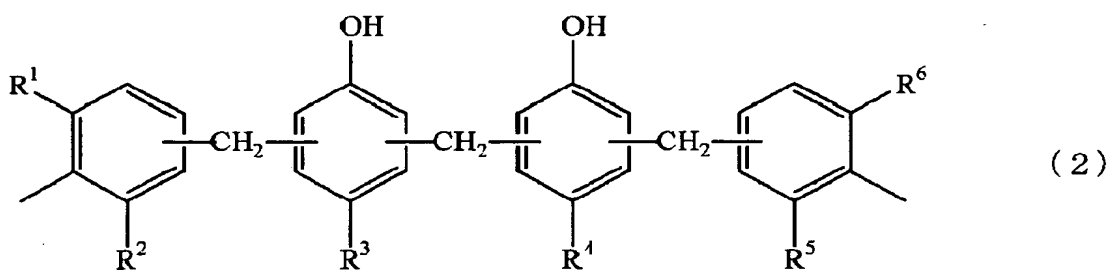
下記一般式（1）で表わされる構造単位及び一般式（4）で表わされる構造単位を含有し、有機溶剤に可溶であることを特徴とする熱硬化性の透明ポリイミドシリコン樹脂。

【化 1】



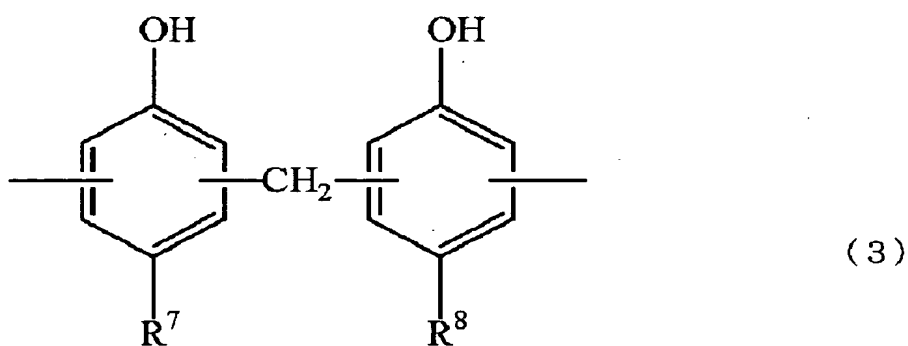
〔式中、Xは炭素数4個以上の4価の有機基であって、複数個の-CO-基がXの1つの炭素原子に結合していることはなく、Yは一般式（2）または一般式（3）で表されるジアミン残基

【化 2】



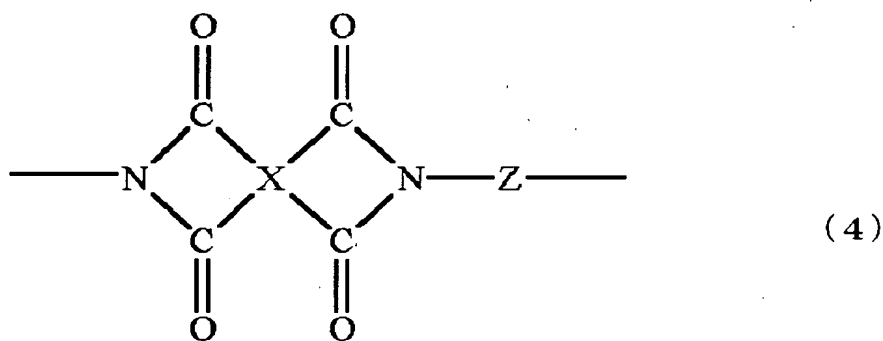
（式中、R<sup>1</sup> から R<sup>6</sup> は水素原子または炭素数 1 から 6 のアルキル基であり、これらは同一でも異なってもよい。）

【化3】



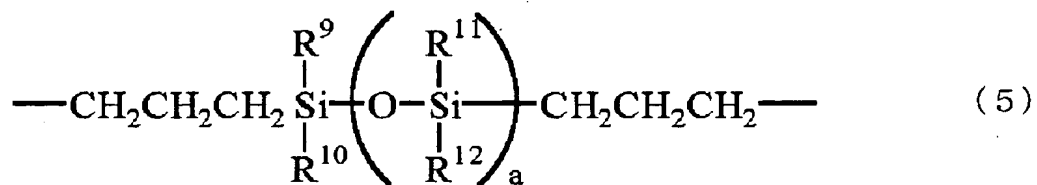
(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は水素原子または炭素数1から6のアルキル基であり、これらは同一でも異なっているいてもよい。)

【化4】



[式中、Xは炭素数4個以上の4価の有機基であって、複数個の-CO-基がXの1つの炭素原子に結合していることはなく、Zは一般式(5)で表されるジアミン残基]

【化5】



(式中の $R^9$ から $R^{12}$ は炭素数1から8の置換または非置換の一価の炭化水素

基であり、これらは同一でも異なってもよい。また、 $a$ は1以上100以下の整数である。)]

#### 【請求項2】

全ジアミン残基に対して一般式(2)または(3)で表されるジアミン残基が5 mol%以上95 mol%以下であり、一般式(5)で表されるジアミン残基が5 mol%以上95 mol%以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリイミドシリコーン樹脂。

#### 【請求項3】

厚さ10  $\mu$ mのフィルムにして測定した波長400 nmから700 nmの光線透過率が80%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のポリイミドシリコーン樹脂。

#### 【請求項4】

請求項1から請求項3に記載のポリイミドシリコーン樹脂を使用してなる半導体装置または表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は熱硬化性樹脂組成物に関し、特に低温、短時間での熱処理により耐熱性、機械強度、耐溶剤性および各種基材への密着性に優れた硬化皮膜が得られる熱硬化性基を含有し、しかも可視光の領域における透明性に優れかつ溶剤に可溶性なポリイミド樹脂に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

ポリイミド樹脂は耐熱性および電気絶縁性に優れていることから、電子部品等の樹脂ワニスとして広く用いられている。しかしながら、ポリイミド樹脂は限られた高沸点の有機溶剤に溶解するのみである。そのため一般には、ポリイミドの前駆体であって、種々の有機溶剤に比較的易溶であるポリアミック酸の状態で基材に塗布した後、300℃以上の温度で長時間加熱処理することにより、脱水、イミド化させる。しかしながら、この方法では、ポリアミック酸を脱水してポリイ

ミド化するために、高温かつ長時間の加熱を必要とする。したがって、基材の熱劣化を起こしやすい。また、加熱が不十分であると、得られる樹脂の構造中にポリアミック酸が残存してしまい、耐湿性、耐腐食性等の低下の原因となる。

#### 【0003】

これに対して、ポリアミック酸ではなく有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂の溶液を基材に塗布した後、加熱することにより溶剤を揮散させ、ポリイミド樹脂皮膜を形成する方法が知られている（例えば、特開昭61-83228、特開昭61-118424、特開昭61-118425、特開平2-36232）。しかし、これらの有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて得られる樹脂皮膜は、耐溶剤性に劣るという欠点を有している。そこで比較的低温で短時間の熱処理により、密着性や耐溶剤性等の良好なポリイミド樹脂硬化皮膜が得られる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物（特開平10-195278）を提供した。

#### 【0004】

一方、ポリイミド樹脂は優れた物性を持つ反面着色をしているので、使用用途が限定されており無色透明であるポリイミド樹脂の要望は強い。現在、透明ポリイミド樹脂は液晶配向膜等に使用されてきているが、これらはすべて熱可塑性のポリイミド樹脂であり耐熱性が十分ではない。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本研究は低温、短時間での熱処理により耐熱性、機械強度、耐溶剤性および各種基材への密着性に優れた硬化皮膜が得られる熱硬化性基を含有し、しかも波長400nmから700nmいわゆる可視光の領域で透明度に優れかつ溶剤に可溶なポリイミドシリコン樹脂を提供することにある。

#### 【0006】

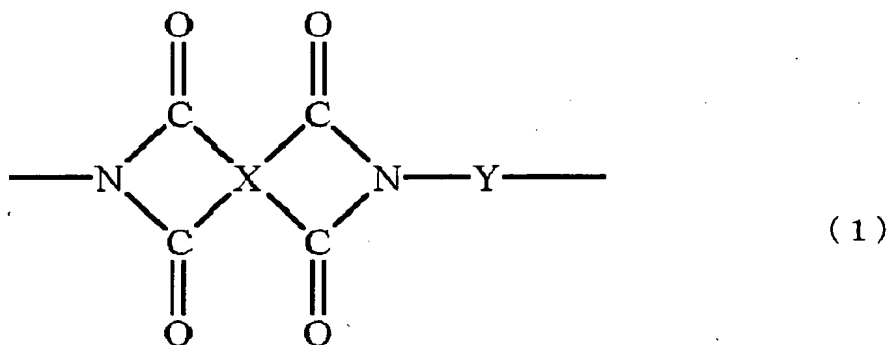
##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記目的を達成するため、鋭意検討を行った結果、ポリイミド樹脂中に特定の分子構造を導入することで上記目的が達成できることを見出した。即ち、本発明は、下記一般式（1）で表わされる構造単位及び一般式（4）で表わされる構造単位を含有し、有機溶剤に可溶であることを特徴とする熱硬化性の

透明ポリイミドシリコン樹脂樹脂およびその製造方法を提供する。

【 0 0 0 7 】

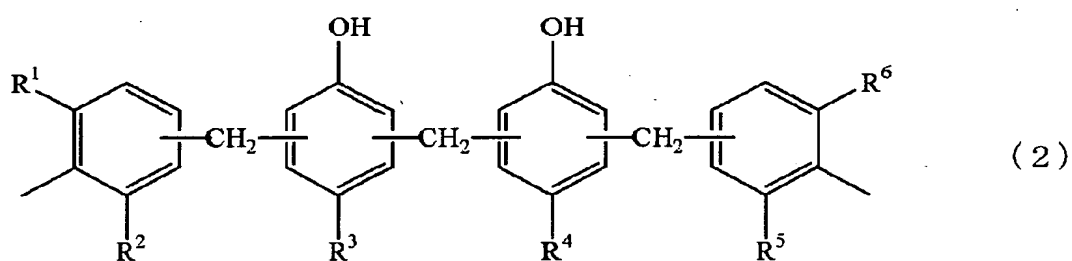
【化 6】



〔式中、Xは炭素数4個以上の4価の有機基であって、複数個の-CO-基がXの1つの炭素原子に結合していることはなく、Yは一般式(2)または一般式(3)で表されるジアミン残基

【 0 0 0 8 】

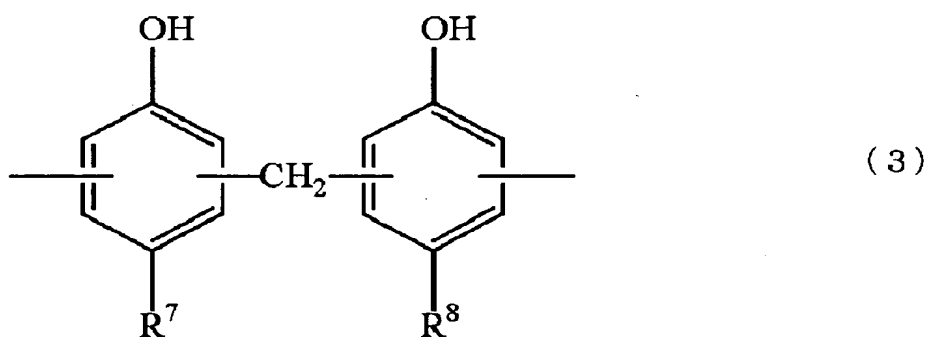
【化 7】



(式中、R<sup>1</sup> から R<sup>6</sup> は水素原子または炭素数1から6のアルキル基であり、これらは同一でも異なってもよい。)

【 0 0 0 9 】

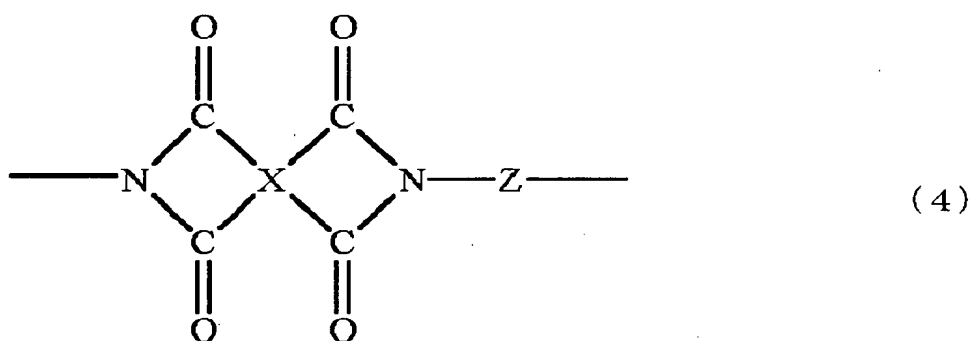
【化 8】



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$  は水素原子または炭素数 1 から 6 のアルキル基であり、これらは同一でも異なってもよい。)

【0 0 1 0】

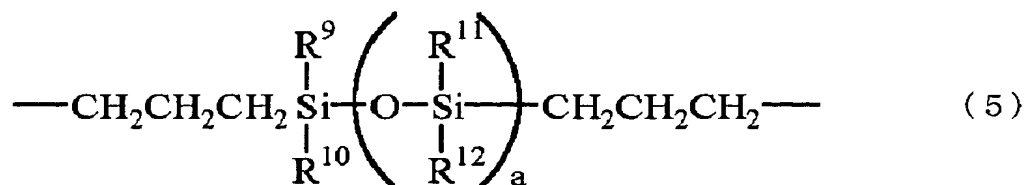
【化 9】



[式中、Xは炭素数 4 個以上の 4 価の有機基であって、複数個の-CO-基がXの 1 つの炭素原子に結合していることはなく、Zは一般式 (5) で表されるジアミン残基

【0 0 1 1】

【化 1 0】



(式中の $R^9$ から $R^{12}$ は炭素数1から8の置換または非置換の一価の炭化水素基であり、これらは同一でも異なってもよい。また、 $a$ は1以上100以下の整数である。)]

## 【0012】

本発明の目的をさらに達成するために、ジアミン残基に対して上記一般式(2)または(3)で表されるジアミン残基が5mol%以上95mol%以下であり、一般式(5)で表されるジアミン残基が5mol%以上95mol%以下であること、さらには厚さ10 $\mu$ mのフィルムにして測定した波長400nmから700nmの光線透過率が80%以上であることを特徴とするポリイミドシリコン樹脂が好適に使用することができる。また、上記に記載のポリイミドシリコン樹脂を使用してなる半導体装置または表示装置も本発明の特徴である。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

## 【0014】

本発明のポリイミドシリコン樹脂はテトラカルボン酸二無水物とジアミンの反応生成物であって、反応生成物の構造中に熱硬化性基が含まれること、有機溶剤に可溶であること、透明であることを特徴とする。

## 【0015】

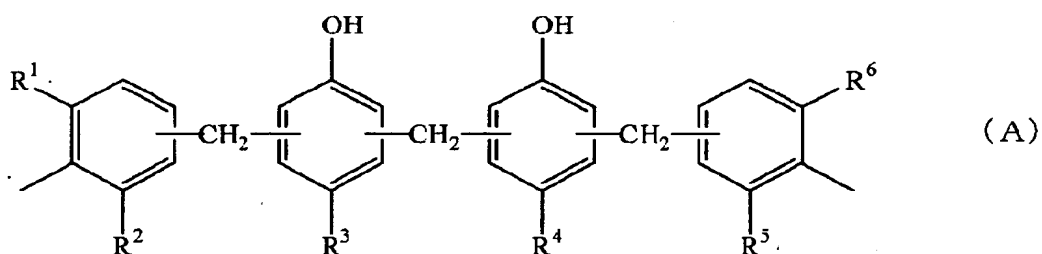
熱硬化性基としてはカルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、水酸基等が一般的に知られているが、ポリイミドの製造工程を考慮するとカルボキシル基及びアミノ基と容易に反応しない点でフェノール基が選択される。

## 【0016】

本発明で合成されるポリイミドシリコン樹脂の原料であるジアミンについて説明する。本発明の好ましい態様としてジアミン残基中にフェノール基を含有するものを使用することを特徴としている。たとえば一般式(A)または一般式(B)でジアミン残基が表されるもの等が本発明で使用される。

## 【0017】

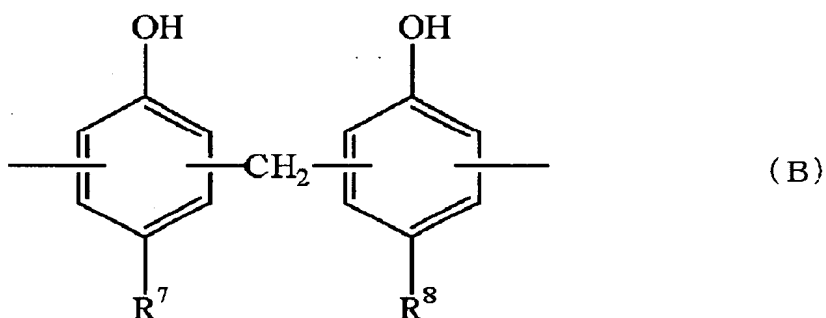
## 【化 1 1】



式中、 $R^1$  から  $R^6$  は水素原子または炭素数 1 から 6 のアルキル基であり、これらは同一でも異なってもよい。上記  $R^1 \sim R^6$  としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基が挙げられるが、中でもメチル基が好ましい。

## 【0018】

## 【化 1 2】



式中、 $R^7$ 、 $R^8$  は水素原子または炭素数 1 から 6 のアルキル基であり、これらは同一でも異なってもよい。上記  $R^7 \sim R^8$  としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基が挙げられるが、中でもメチル基が好ましい。

## 【0019】

フェノール基を含有するジアミン残基は全ジアミン残基中 5mol% 以上 95mol% 以下含まれていればよく、好ましくは 20mol% 以上 80mol% 以下である。含有量が 5mol% 以下と少ないと架橋密度が低くなるため、硬化が不十分となり耐溶剤性が低下してしまう。また、含有量が 95mol% 以上と多いと、ジアミノシロキサン含有量

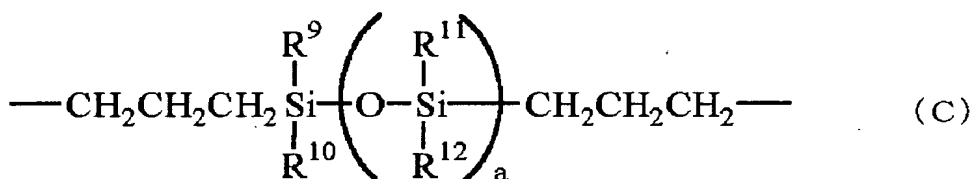
が少なくなり、有機溶剤への溶解性や基材に対する接着性が低下してしまう。

【0020】

本発明は好ましい態様としてジアミン残基としてジアミノシロキサン残基をさらに含有するものを使用することを特徴としている。たとえば一般式 (C) で表されるものが本発明で使用される。

【0021】

【化13】



式中の $\text{R}^9$ から $\text{R}^{12}$ は非置換または置換の炭素原子数1～8の1価炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、2-(トリメトキシシリル)エチル基等のトリアルコキシシリル化アルキル基等の他、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリーロキシ基、シアノ基等を挙げることができる。中でもメチル基、エチル基またはフェニル基が好ましい。また、 $a$ は1以上100以下の整数である。

【0022】

ジアミノシロキサン残基は全ジアミン残基中5mol%以上95mol%以下含まれていればよく、好ましくは10mol%以上90mol%以下である。含有量が5mol%以下と少ないと、有機溶剤への溶解性が低下してしまうので好ましくない。また、含有量が95mol%以上と多いと、ポリイミドシリコーン樹脂として取り扱いにくく、硬化性基の含有量も少なくなるので、密着性に優れた硬化被膜が得られない。ジアミノシロキサンを使用することで有機溶剤に対する溶解性を向上させることができ、

また、各種基材に対する接着力を向上させることができる。

#### 【0023】

これらのジアミンにおいて、本発明のポリイミドシリコーン樹脂が可視光領域において透明であることからその原料であるジアミンは着色してないことが好ましい。

#### 【0024】

本発明のポリイミドシリコーン樹脂の合成原料として上記以外にも透明性を損なわない程度に公知の一般的なジアミンも同時に使用することができる。例えば、テトラメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサンや4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂肪族ジアミンやフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン等の芳香族ジアミンが挙げられ単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0025】

本発明で合成されるポリイミドシリコーン樹脂の原料であるテトラカルボン酸二無水物について説明する。本発明のポリイミドシリコーン樹脂は可視光領域において透明であることを特徴としており、その原料であるテトラカルボン酸二無水物は着色してないこと、また、着色の原因として知られている電荷移動錯体を形成しにくいものが好ましい。透明性に優れるという点で脂肪族テトラカルボン酸二無水物または脂環式テトラカルボン酸二無水物が好ましいが、着色をしない範囲で耐熱性により優れる芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いてもよい。

#### 【0026】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては例えばブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物又はペンタン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、脂環式テトラカルボン酸二無水物としては1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無

水物等が挙げられ、芳香族テトラカルボン酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ヘキサフルオロプロピリデンビスフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。また、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いてもよい。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0027】

ポリイミドシリコーン樹脂の製造方法は溶媒存在下でジアミンとテトラカルボン酸二無水物とをほぼ等モル数で使用し、高温のみで重合させる一段重合法によっても、あるいは、まず低温でアミック酸を合成し、その後に高温でイミド化する二段重合法のいずれによってもよい。

## 【0028】

テトラカルボン酸二無水物成分に対するジアミン成分の割合は、ポリイミドシリコーン樹脂の分子量の調整等に応じて適宜決められ、通常モル比で0.95～1.05、好ましくは0.98～1.02の範囲である。なお、ポリイミドシリコーン樹脂の分子量を調整するために、無水フタル酸、アニリン等の一官能の原料を添加することも可能である。この場合の添加量はポリイミド樹脂の量に対して2モル%以下が好ましい。

## 【0029】

一段重合法による場合、反応温度は150～300℃であり、反応時間は1～15時間で達成される。又、二段重合法による場合は、ポリアミック酸合成を0～120℃の温度で、1～100時間行い、その後イミド化を0～300℃の温度で、1～15時間行う。

## 【0030】

○  
合成時に使用可能な溶媒は原料であるジアミンとテトラカルボン酸二無水物及び生成物であるポリイミドシリコーンと相溶性のあるものであればよい。フェノール、4-メトキシフェノール、2,6-ジメチルフェノール、*m*-クレゾール等のフェノール類、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル類、シクロヘキサノン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸ブチル、安息香酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ類、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等のアミド類等が例示される。

## 【0031】

また、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類を併用することでイミド化の際に生成する水を共沸により除去しやすくすることも可能である。これらの溶剤は、1種単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。

## 【0032】

ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一方を複数種使用する場合も、反応方法は特に限定されるものではなく、例えば原料を予め全て混合した後に共重縮合させる方法や、用いる2種以上のジアミン又はテトラカルボン酸二無水物を個別に反応させながら順次添加する方法等がある。

## 【0033】

また、イミド化過程において脱水剤およびイミド化触媒を添加し必要に応じて加熱することにより、イミド化させる方法を用いてもよい。この方法において、脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。脱水剤の使用量は、ジアミン1モルに対して1～10モルとするのが好ましい。

## 【0034】

また、イミド化触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの第3級アミンを用いることができる。イミド化触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対して0.5～10モルとするのが好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

本発明のポリイミドシリコーン樹脂は溶解性に優れているため、各種基材上にコーティングしやすいように有機溶剤で溶解して適当な粘度に調整することが可能である。

## 【 0 0 3 6 】

本発明のポリイミドシリコーン樹脂を溶解するのに使用できる有機溶剤は一般に知られるポリイミドシリコーン樹脂の合成時に使用可能な前記の有機溶剤でもよいし、合成時とは別の芳香族炭化水素系溶剤や、ケトン系溶剤等、溶解性のあるものであれば何でもよい。

## 【 0 0 3 7 】

特に低沸点の芳香族炭化水素系溶剤や、ケトン系溶剤等に溶解したい場合は合成されたポリイミドシリコーン樹脂溶液に貧溶媒を加えて再沈澱させる等の方法により精製されたポリイミド樹脂を再び溶解させる際にその溶剤を用いて溶解させればよい。

## 【 0 0 3 8 】

本発明のポリイミドシリコーン樹脂がコーティング可能な基材は鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属でも、ガラス等の無機物でも、エポキシ系樹脂、アクリル樹脂等の有機樹脂でもよい。

## 【 0 0 3 9 】

さらに、ポリイミドシリコーン樹脂中のフェノール基と反応する物質を加えることで熱硬化性をより向上させることも可能である。ここで、フェノール基と反応する物質としては、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基等のフェノール基と反応可能な官能基を二以上含む樹脂、オリゴマー等の多官能性の有機化合物が挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

本発明のポリイミドシリコーン樹脂は熱硬化することによって優れた耐熱性、機械強度、耐溶剤性、各種基材への密着性を有する。

## 【 0 0 4 1 】

硬化条件は特に限定されるものではないが、80℃以上300℃以下、好まし

くは100℃以上250℃以下の範囲で硬化させる。80℃以下で硬化した場合には熱硬化に時間がかかりすぎて実用的でなかったり、低温で硬化する機構を選んだ時には保存安定性の問題があったりする。また、従来のポリアミック酸溶液と異なり、塗布後に300℃以上という高温でかつ長時間の加熱を必要としなく基材の熱劣化を抑制できる。

## 【0042】

また、本発明のポリイミドシリコーン樹脂は厚さ10 $\mu$ mのフィルムにして測定した紫外線・可視光吸収スペクトルにおいて、400nmから700nmの波長領域いわゆる可視光領域における透過率は80%以上という特徴をもつ。

## 【0043】

このような透明性に優れ、溶剤可溶で熱硬化性である本発明のポリイミドシリコーン樹脂は例えば半導体装置中のカラーフィルターや発光ダイオード、レーザーダイオードの保護膜、液晶配向膜、液晶表示装置、その他のエレクトロニクス分野及び光学分野において有用であると考えられる。

## 【0044】

## 【実施例】

実施例1（イミドシリコーン樹脂の合成）

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン30.0g(0.1モル)およびN, N-ジメチルアセトアミド250gを仕込み攪拌して溶解した。ついで、上記フラスコ内に2, 2'-メチレンビス{6-(4-アミノ-3, 5-ジメチルベンジル)-4-メチル}フェノール17.3g(0.035モル)を添加し反応系の温度を50℃で3時間保持した。さらにジアミノシロキサン(ただし、一般式(C)のaの平均が9.5のもの)56.2g(0.065モル)を室温で滴下し、滴下終了後室温で12時間攪拌した。

## 【0045】

つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、トルエン50gを加え、170℃まで昇温してその温度を6時間保持したところ、ほぼ透明

の溶液が得られた。

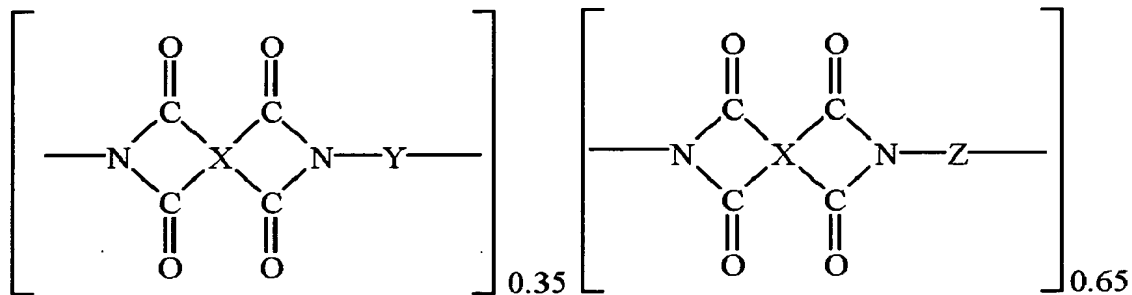
【 0 0 4 6 】

得られた溶液を貧溶媒であるメタノール中に投じ樹脂を再沈殿させた。この樹脂の赤外吸光スペクトルを測定した結果を図 1 の載せた。未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、 $1770\text{ cm}^{-1}$ および $1710\text{ cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。得られた樹脂は式 1 の表される繰り返し単位を持つ。

【 0 0 4 7 】

式 1

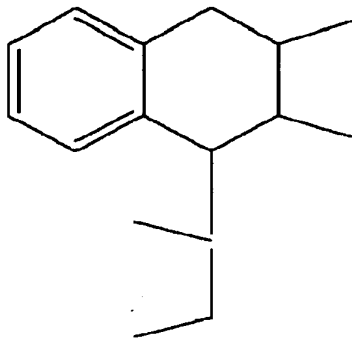
【 化 1 4 】



【 0 0 4 8 】

ここでXは

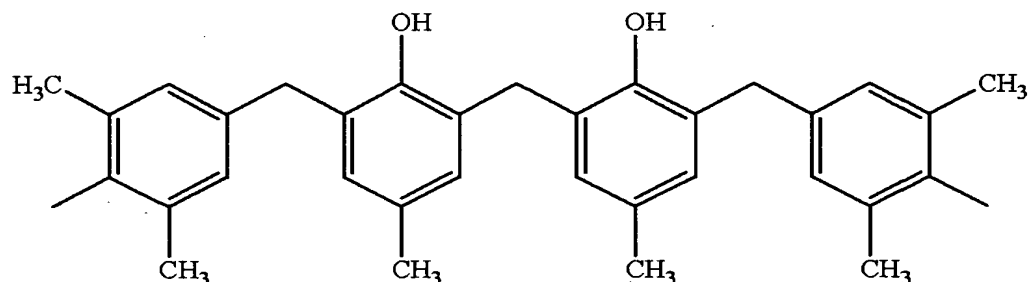
【 化 1 5 】



【 0 0 4 9 】

Yは、

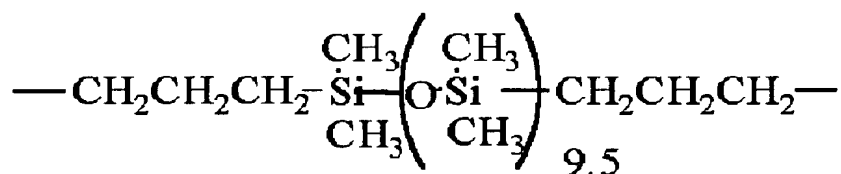
【化16】



【0050】

Zは、

【化17】



【0051】

また、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、該樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ、11000であった。この樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して、ガラス基板上に塗布し乾燥し膜厚70 μmのフィルムを作成した。このフィルムの光線透過率を測定しその結果を図2に載せた。波長400 nmから700 nmまでの光線透過率が80%以上であった。

【0052】

#### 実施例2（イミドシリコーン樹脂の合成）

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-（テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン30.0 g（0.1モル）およびN, N-ジメチルアセトアミド250 gを仕込んだ。続いて、上記フラスコ内に2, 2'-メチレンビス{6-（4-アミノ-3, 5-ジメチルベンジル

) -4-メチル} フェノール 34.6 g (0.07 モル) を添加し反応系の温度を 50℃ で 3 時間保持した。さらにジアミノシロキサン (ただし、一般式 (C) の a の平均が 9.5 のもの) 26.0 g (0.03 モル) を室温で滴下し、滴下終了後室温で 12 時間攪拌した。

【0053】

つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、トルエン 50 g を加え、170℃ まで昇温してその温度を 6 時間保持したところ、ほぼ透明の溶液が得られた。

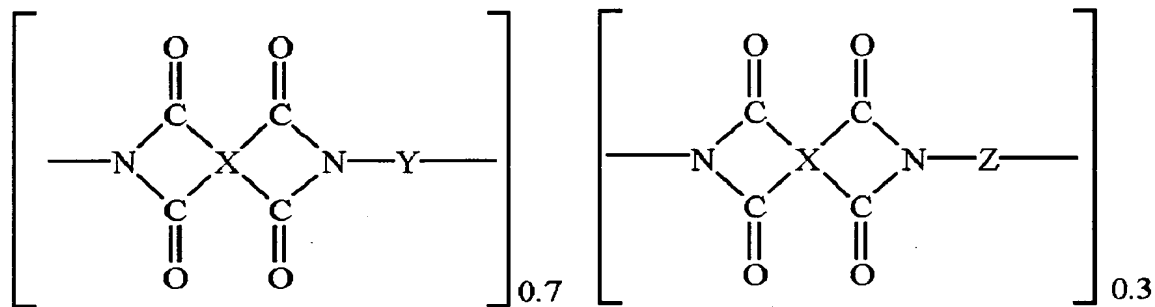
【0054】

得られた溶液を貧溶媒であるメタノール中に投じ樹脂を再沈殿させた。この樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、1770 cm<sup>-1</sup> および 1710 cm<sup>-1</sup> にイミド基に基づく吸収を確認した。得られた樹脂は式 2 の表される繰り返し単位を持つ。

【0055】

式 2

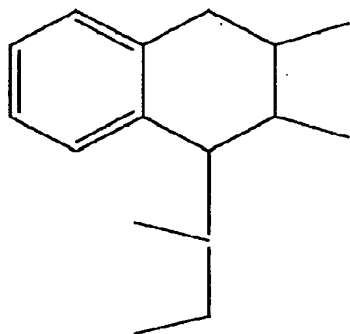
【化 18】



【0056】

ここで X は、

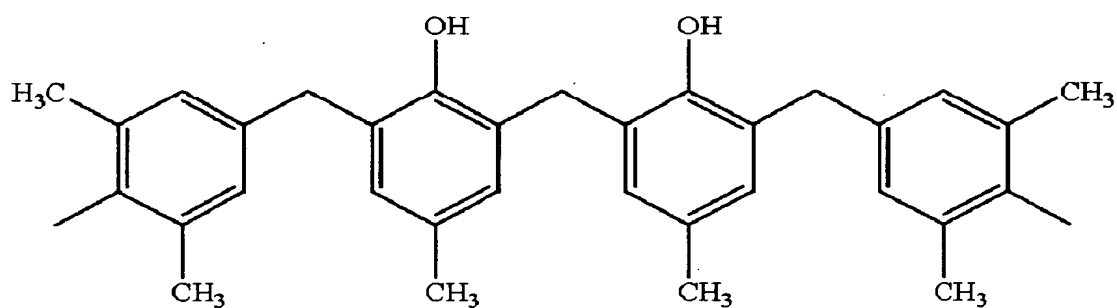
【化 19】



【0057】

Yは、

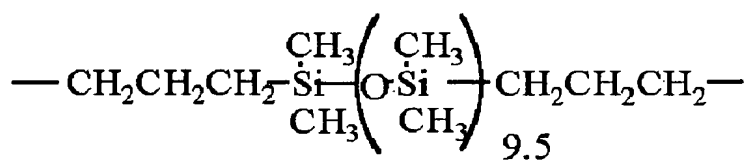
【化 20】



【0058】

Zは、

【化 21】



【0059】

また、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、該樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ、7

0 0 0 であった。この樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して、ガラス基板上に塗布し乾燥し膜厚 3 0  $\mu$  m のフィルムを作成した。このフィルムの光線透過率を測定したところ、波長 4 0 0 nm から 7 0 0 nm までの光線透過率が 8 0 % 以上であった。

#### 【 0 0 6 0 】

#### 実施例 3 (イミドシリコーン樹脂の合成)

攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン 3 0. 0 g (0. 1 モル) および N, N-ジメチルアセトアミド 2 5 0 g、トルエン 1 0 0 g を仕込んだ。続いて、上記フラスコ内に 2, 2'-メチレンビス{6-(4-アミノ-3, 5-ジメチルベンジル)-4-メチル}フェノール 1 2. 3 5 g (0. 0 2 5 モル) を添加し反応系の温度を 5 0  $^{\circ}$ C で 3 時間保持した。さらにジアミノシロキサン(ただし、一般式 (C) の a の平均が 9. 5 のもの) 6 4. 8 8 g (0. 0 7 5 モル) を室温で滴下し、滴下終了後室温で 1 2 時間攪拌した。

#### 【 0 0 6 1 】

つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、無水酢酸 2 0. 4 g とピリジン 2 6. 4 g を添加して 5 0  $^{\circ}$ C まで昇温してその温度を 3 時間保持した。

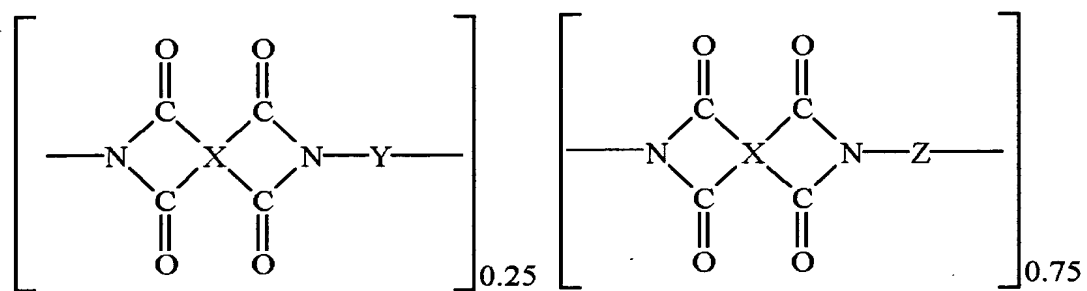
#### 【 0 0 6 2 】

得られた溶液を貧溶媒であるメタノール中に投じ樹脂を再沈殿させた。この樹脂の赤外吸光スペクトルを測定したところ、未反応の官能基があることを示すポリアミック酸に基づく吸収は現れず、1 7 7 0  $\text{cm}^{-1}$  および 1 7 1 0  $\text{cm}^{-1}$  にイミド基に基づく吸収を確認した。得られた樹脂は式 3 の表される繰り返し単位を持つ。

#### 【 0 0 6 3 】

式 3

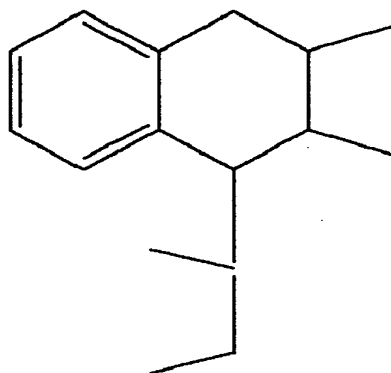
【化 2 2】



【0 0 6 4】

ここでXは、

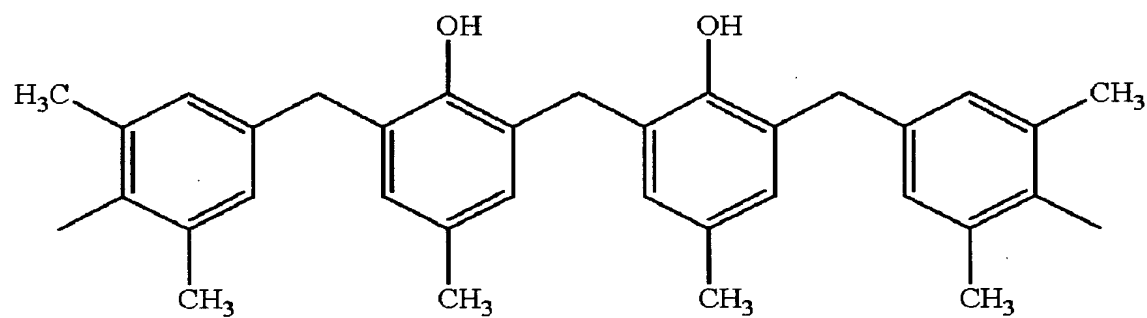
【化 2 3】



【0 0 6 5】

Yは、

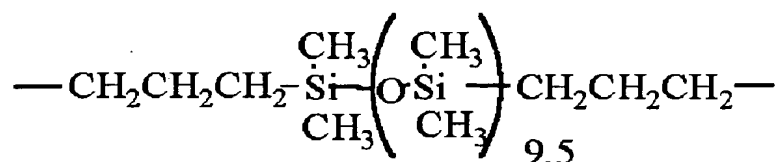
【化 2 4】



【0 0 6 6】

Zは、

【化 2 5】



【0 0 6 7】

また、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、該樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ、24000であった。この樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解して、ガラス基板上に塗布し乾燥し膜厚50μmのフィルムを作成した。このフィルムの光線透過率を測定したところ、波長400nmから700nmまでの光線透過率が80%以上であった。

【0 0 6 8】

#### 実施例 4（熱硬化物の評価）

実施例 1 で合成したポリイミドシリコーン樹脂 100 重量部に対してエポキシ樹脂 N,N-ジグリシジル-4-グリシジロキシアニリンを 10 重量部加えてメチルイソブチルケトンに溶解して、銅板上にバーコーターにて塗布し、150℃で 2 時間熱硬化させた。得られた被膜は 85℃で 85%RH の環境試験を 1 週間行ったが、経時で剥離することなく、また銅板が腐食されなかった。また、メチルイソブチルケトンに 5 分浸漬したが表面が侵されることはなかった。

【0 0 6 9】

【発明の効果】

本発明の溶剤可溶で熱硬化性である透明ポリイミドシリコーン樹脂は低温、短時間の加熱処理により優れた耐熱性、機械強度、耐溶剤性、各種基材への密着性を有するポリイミド樹脂硬化皮膜を得ることができ、半導体装置中のカラーフィルターや発光ダイオード、レーザーダイオードの保護膜、液晶配向膜、液晶表示装置、その他のエレクトロニクス分野及び光学分野において有用である

【 0 0 7 0 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で合成したイミドシリコーン樹脂の赤外線吸収スペクトルである。

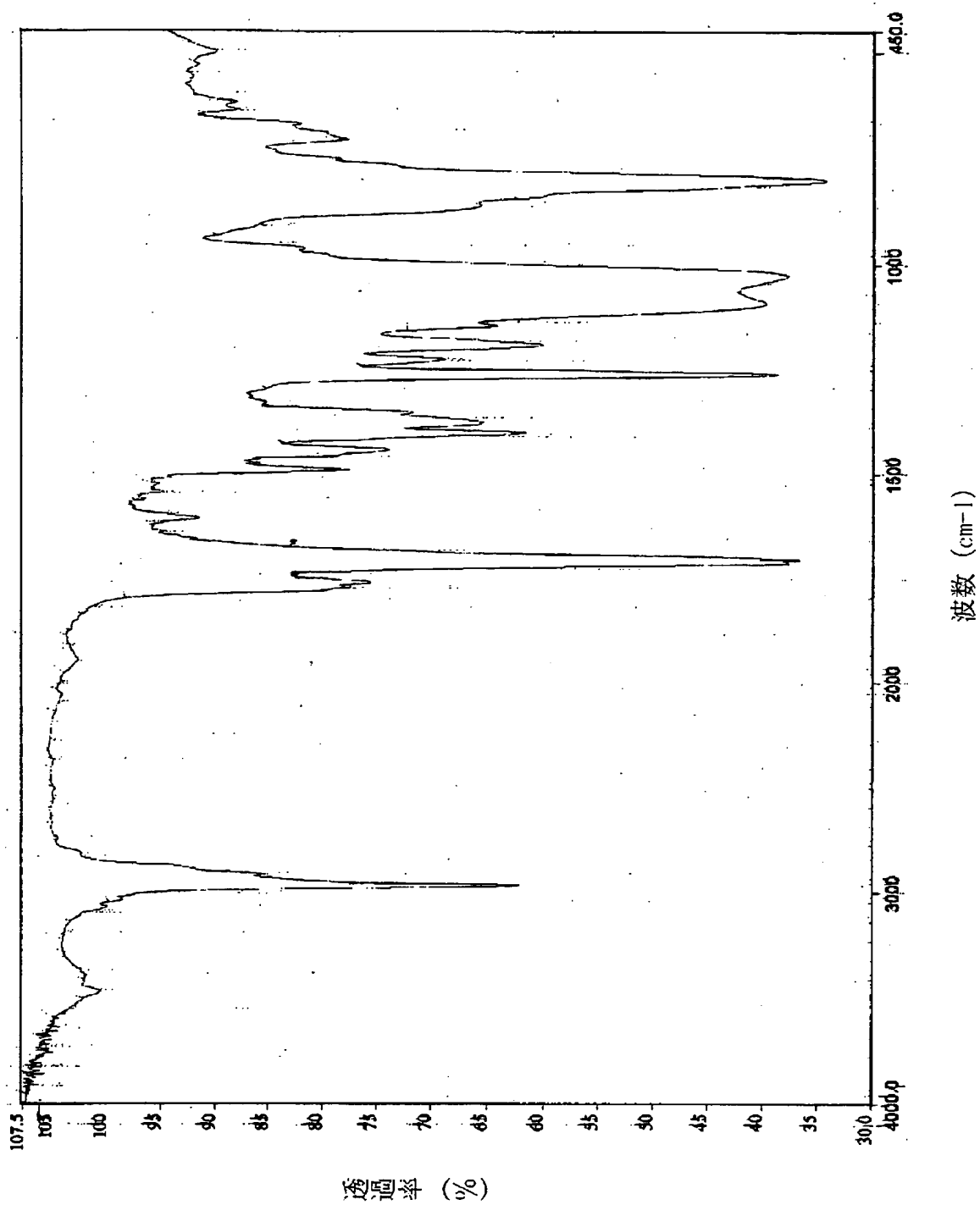
【図 2】

実施例 1 で合成したイミドシリコーン樹脂の透過率スペクトルである。

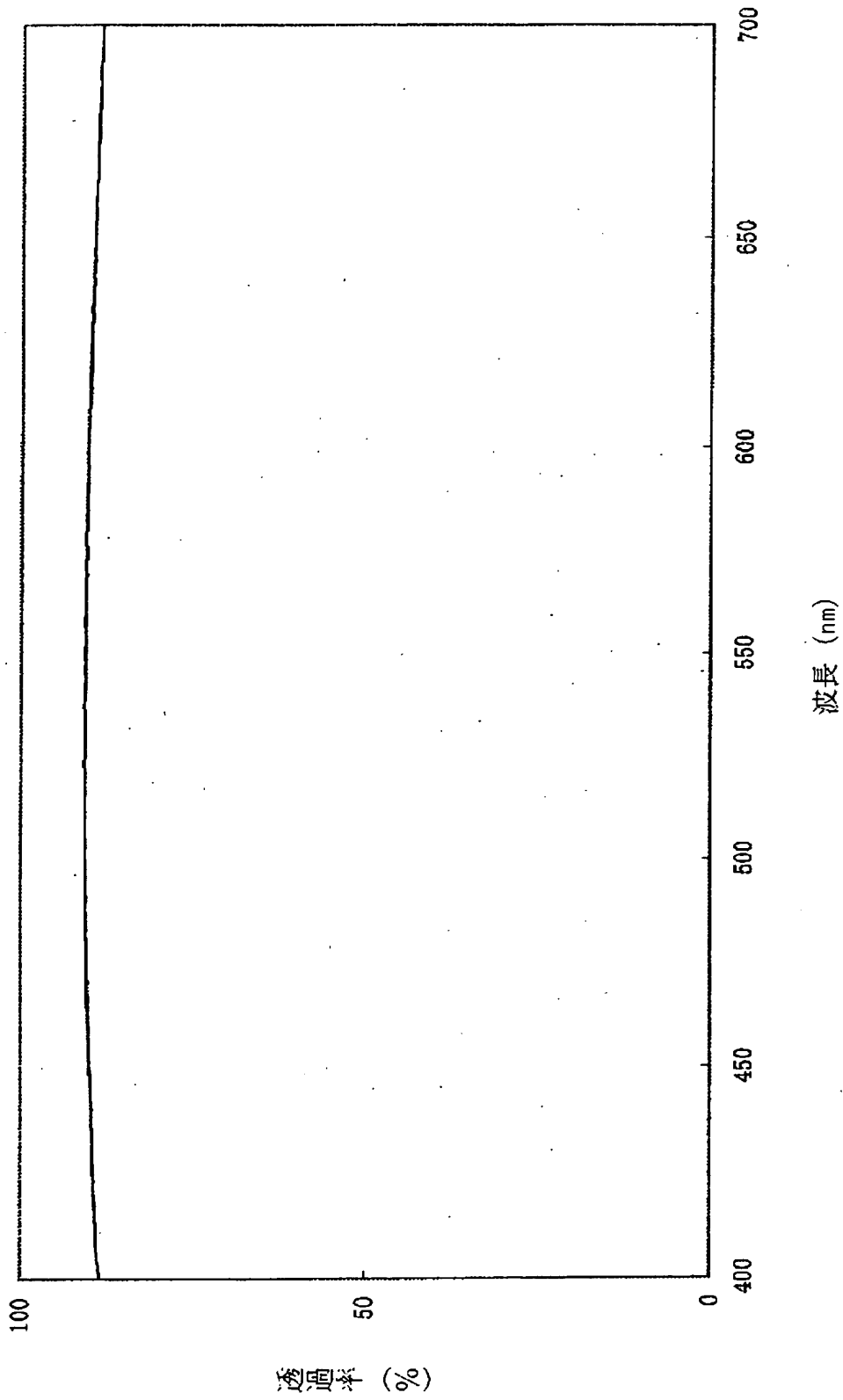
特 2 0 0 2 - 2 9 7 3 5 8

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



特2002-297358

【書類名】

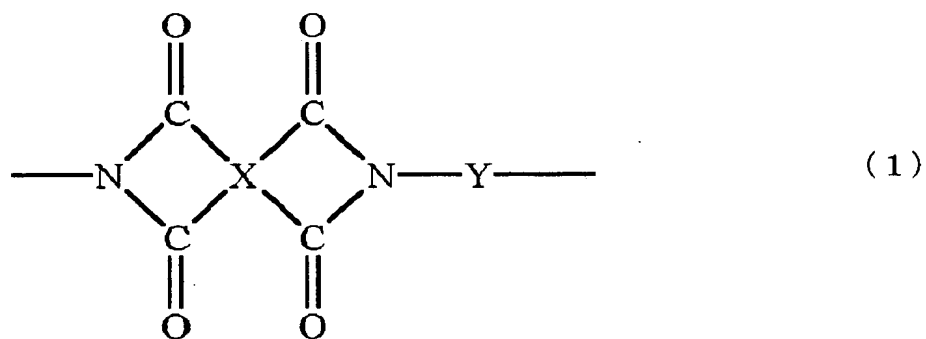
要約書

【要約】

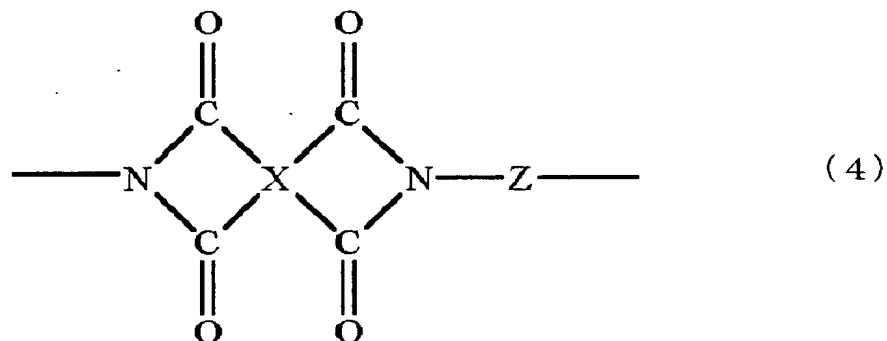
【課題】 熱硬化性樹脂組成物に関し、特に低温、短時間での熱処理により耐熱性、機械強度、耐溶剤性および各種基材への密着性に優れた硬化皮膜が得られる熱硬化性基を含有し、しかも可視光の領域における透明性に優れかつ溶剤に可溶なポリイミド樹脂を提供すること。

【解決手段】 下記一般式（１）で表わされる構造単位及び一般式（４）で表わされる構造単位を含有し、有機溶剤に可溶であることを特徴とする熱硬化性の透明ポリイミドシリコン樹脂。


【化２】



【化４】



[式中、Xは炭素数４個以上の４価の有機基であって、複数個の-CO-基がXの１つの炭素原子に結合していることはなく、Yはフェニル基を含有するジアミン残基、Zはジアミノシロキサン残基]



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 7 3 5 8
受付番号	5 0 2 0 1 5 2 8 5 3 5
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2 1 4 3
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月10日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社